

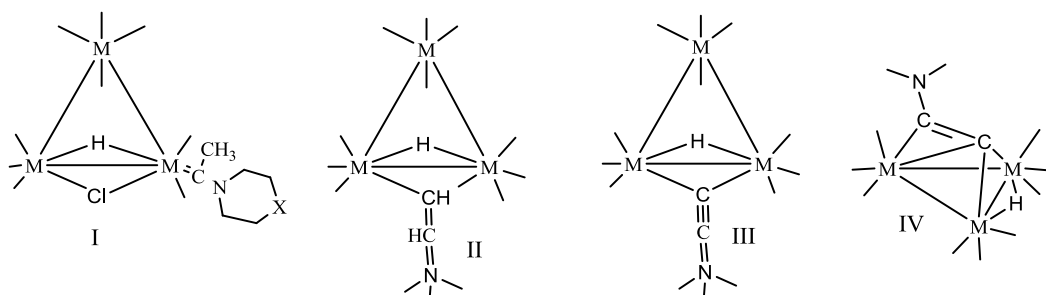
ПРЕВРАЩЕНИЯ ГАЛОИДУГЛЕВОДОРODOВ И АМИНОВ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ ТРЕХОСМИЕВОГО КЛАСТЕРНОГО МЕТАЛЛАТ-АНИОНА

Максаков В. А.^{а,б}, Савков Б. Ю.^а, Афонин М. Ю.^а, Пересыпкина Е. В.^а, Головин А. В.^б

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия,
maksakov@niic.nsc.ru

^бНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Изучены превращения галоидуглеводородов и аминов в координационной сфере металл-анионов карбонильных кластеров осмия. Установлено, что в реакциях с металл-анионом $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^-$, образующимся при отрыве основаниями протона от кластера $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$, галоидуглеводороды (хлоруглеводороды, фторуглеводороды) и амины одновременно претерпевают сложные превращения в координационной сфере кластера, в результате которых при комнатной температуре происходит образование или разрыв связей C–C, C–N, C–H, N–H, C–Cl. В результате образуются лиганды карбенового типа, способ координации которых зависит от используемого амина. В случае циклических аминов (пиперидин, морфолин, тиоморфолин) в основном образуются кластеры с терминальными насыщенными карбеновыми лигандами, а в случае использования аминов с ациклическими углеводородными радикалами образуются ненасыщенные карбены винилиденового типа, координированные на двух или трех атомах металлоцикла. Во всех случаях, к образующимся в таких реакциях углеводородным карбеновым лигандам, присоединен амин. Типы координации карбеновых лигандов металлоциклом представлены ниже



Предложена общая схема исследованных реакций. Особенность таких реакций состоит в том, что соседние атомы металла играют совершенно разные роли – один атом выступает в качестве основания Льюиса, а другой – кислоты Льюиса. Показано, что это очень сложные процессы, протекание которых определяется нуклеофильностью кластерного комплекса, химическими свойствами используемых галоидуглеводородов (электрофильностью, энергией связи C–Г и др.), стереохимическими свойствами реагентов и рядом других факторов. Так, например, при замене трихлорэтилена на трифторхлорэтилен в реакции с $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^-$ и морфолином часть атомов водорода метильной группы комплекса I замещаются на атомы фтора или хлора. В ряде случаев в аналогичных реакциях полезно использовать два разных по основности амина – более основный – для отрыва водорода от кластера, менее основный, но более реакционноспособный (в основном по стерическим причинам), для аминирования органического лиганда. Все вновь синтезированные соединения идентифицированы с использованием данных ИК-, ЯМР- спектроскопии, РСА, элементного анализа.